

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06214342 A**

(43) Date of publication of application: **05 . 08 . 94**

(51) Int. Cl

**G03C 1/79
B29C 47/06
// B29L 9:00**

(21) Application number: **05006118**

(22) Date of filing: **18 . 01 . 93**

(71) Applicant: **mitsubishi paper mills ltd**

(72) Inventor: **TOKUNAGA YUKIO
OGAWA SUSUMU**

(54) PRODUCTION OF BASE FOR PHOTOGRAPHIC PAPER

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the process for production of the base for photographic paper of a resin coating type which suppresses the generation of pit-like fine pores and has high brightness.

CONSTITUTION: The base for photographic paper is produced by specifying the contact width between nips in the static pressure state of an elastic roll and cooling

roll to 10 to 25mm in the process for production of the base for photographic paper to be produced by melt extruding a polyolefin resin onto a base material essentially consisting of wood pulp to coat this base material with the resin and passing the base material between the elastic roll and the cooling roll, thereby laminating the base material. As a result, the base for photographic paper of the resin coating type which suppresses the generation of the pit-like fine pores and further, has the high brightness is produced.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

8

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-214342

(43)公開日 平成6年(1994)8月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/79				
B 2 9 C 47/06		8016-4F		
// B 2 9 L 9:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-6118	(71)出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22)出願日	平成5年(1993)1月18日	(72)発明者	徳永 幸雄 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		(72)発明者	小川 進 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 写真印画紙用支持体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ビット状細孔の発生を抑制し、さらに高い光沢を有する樹脂被覆型の写真印画紙用支持体の製造方法を提供すること。

【構成】 木材バルブを主成分とする基材上に、ポリオレフィン樹脂を溶融押し出しして樹脂被覆し、弾性ロールと冷却ロールの間を通し、ラミネートして製造する写真印画紙用支持体の製造方法で、該弾性ロールと該冷却ロールの静止圧状態におけるニップ間の接触幅を10～25mmとして特定し、製造する写真印画紙用支持体の製造方法。

【効果】 ビット状細孔の発生を抑制し、さらに高い光沢を有する樹脂被覆型の写真印画紙用支持体を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 写真印画紙用支持体の製造方法において、木材バルブを主成分とする基材上に、ポリオレフィン樹脂を溶融押し出しし、樹脂被覆し、弾性ロールと冷却ロールのニップ間を通してラミネートすることにより該写真印画紙用支持体を製造する方法で、静止圧状態における該弾性ロールと該冷却ロールのニップ間の接触幅を10～25mmとして製造することを特徴とする写真印画紙用支持体の製造方法。

【請求項2】 静止圧状態における弾性ロールと冷却ロールのニップ間の線圧が、30～50kg/cmであることを特徴とする請求項1記載の写真印画紙用支持体の製造方法。

【請求項3】 弾性ロールと冷却ロールの半径から、下記数1で定義される等価半径Rが、135～155mmであることを特徴とする請求項1又は2記載の写真印画紙用支持体の製造方法。

【数1】 $R = (R_p \times R_c) / (R_p + R_c)$

但し、

R：等価半径（mm）

R_p：弾性ロール半径（mm）

R_c：冷却ロール半径（mm）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、写真印画紙用支持体の製造方法に関するものであり、詳しくは、ビット状細孔の発生を抑制し、さらに高い光沢を有する樹脂被覆型の写真印画紙用支持体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、写真印画紙用支持体としては、紙の片面に硫酸バリウムを主体としたバライタ層を塗布した、いわゆるバライタ紙が用いられてきた。しかし、現像処理時の自動化、迅速化を図るため、近年になって、写真印画紙用支持体として、原紙の少なくとも片面をポリオレフィン樹脂で被覆した防水支持体が多用されるようになってきた。

【0003】写真印画紙用支持体の性質には、寸法安定性、耐湿性、接着性等が優れていることが要求されるが、そのほかに、写真乳剤を塗布する面に欠点が全くなく、鏡のように平滑で光沢のあるものが良いとされている。乳剤塗布面の平滑や光沢に影響を与える原因として、ポリオレフィン樹脂を被覆した際に発生するビット状の細孔がある。この細孔が存在すると、ポリオレフィン樹脂被覆面の平滑性と乳剤塗布後の光沢を大きく悪化させる原因となる。

【0004】ビット状の細孔を減少させる方法としては、原紙の平滑性を向上させる方法とポリオレフィン樹脂の溶融押し出し被覆する際の条件をコントロールする方法があり、原紙の平滑性を向上させる方法としては、バルブの繊維長を短くする方法（特開昭58-6803

7号公報等）及びカレンダー処理を行う方法（特開昭55-135629号、特開昭64-59230号、特開平2-203335号等の各公報）が提案されている。ポリオレフィン樹脂の溶融押し出し被覆する際の条件をコントロールする方法としては、弾性ロールと冷却ロールのニップ圧を上げる方法、ポリオレフィン樹脂の塗布量を増加させる方法等の対策がなされている。

【0005】しかしながら、バルブの繊維長を短くしたりカレンダー処理を行うと、原紙表面の平滑性が向上し、ビット状の細孔は少なくなるが、紙の剛度が低くなったりブラックニング等の外観上の欠点が発生して製品品質を低下させる。また、弾性ロールと冷却ロールのニップ圧を上げると、ビット状の細孔が発生し難くなるが、原紙平滑性の影響を受け易くなり、乳剤塗布後の平滑性及び光沢を下げることになる。またポリオレフィン樹脂の塗布量を増やすことにより、ビット状の細孔の発生は抑制できるが、ポリオレフィン樹脂の冷却効率低下し、ポリオレフィン樹脂と冷却ロールが剥離し難くなり、ポリオレフィン樹脂表面の平滑性が低下したり乳剤塗布後の光沢を低下したりする。以上のように、既存の方法では、ビット状細孔がなく、高光沢の写真印画紙用支持体を得ることが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ビット状細孔の発生を抑制し、さらに高い光沢を有する樹脂被覆型の写真印画紙用支持体の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ポリオレフィン樹脂を押しだしコーティングする際の弾性ロールと冷却ロール間の静的なニップ幅が、ビット状の細孔の発生に大きく影響することを見いだした。即ち、本発明の写真印画紙用支持体は、写真印画紙用支持体の製造方法において、木材バルブを主成分とする基材上に、ポリオレフィン樹脂を溶融押し出しし、樹脂被覆し、弾性ロールと冷却ロールのニップ間を通してラミネートすることにより該写真印画紙用支持体を製造する方法で、静止圧状態における該弾性ロールと該冷却ロールのニップ間の接触幅を10～25mmとして製造することを特徴とするものであり、ビット状の細孔の発生を抑制でき、高い光沢を有する樹脂被覆型の該写真印画紙用支持体である。

【0008】又、本発明の写真印画紙用支持体の製造方法において、静止圧状態における弾性ロールと冷却ロールのニップ間の線圧が、30～50kg/cmであることを特徴とするものである。

【0009】更に、本発明の写真印画紙用支持体の製造方法において、弾性ロールと冷却ロールの半径から、下記数2で定義される等価半径Rが、135～155mmであることを特徴とするものである。

【0010】

【数2】 $R = (R_p \times R_c) / (R_p + R_c)$

但し、

R：等価半径（mm）

R_p：弾性ロール半径（mm）R_c：冷却ロール半径（mm）

【0011】本発明の写真印画紙用支持体の製造方法において、使用する基材としては、例えば、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等のパルプを主原料とし、クレー、タルク、炭酸カルシウム、尿素樹脂微粒子等の填料、ロジン、アルキルケテンダイマー、高級脂肪酸塩、パラフィンワックス、アルケニル琥珀酸等のサイズ剤、ポリアクリルアミド等の紙力増強剤、硫酸バンド、塩化アルミニウム等の定着剤、さらに、必要に応じて染料、蛍光染料、スライムコントロール剤、消泡剤等の各種添加剤を1種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤ抄紙機等の抄紙機によって抄造した原紙を指す。また、必要に応じて合成パルプ、合成繊維を含むパルプを原料として抄造された原紙も使用することができる。

【0012】基材としての紙の種類及び厚みに関しては特に制限はないが、該原紙を抄造後、目的に応じて、マシンカレンダー、ソフトカレンダー、TG（Thermo Gradient）カレンダー及びスーパーカレンダー等のカレンダー処理を施して表面平滑性を改善したものを使用することが好ましく、その坪量は、50～300g/m²、その厚さは、50～280μmであることが好ましい。

【0013】本発明におけるポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン等のα-オレフィンの単独重合体、前記オレフィンの少なくとも2種類の共重合体及びこれら各種の重合体の少なくとも2種類の混合物を示しており、特に好ましくは、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン及びこれらの混合物である。また、これらのポリオレフィン樹脂は押し出しコーティングが可能である限り、その分子量に特に制限はないが、通常は分子量が20,000～200,000の範囲にあるポリオレフィン樹脂が用いられる。

【0014】ポリオレフィン樹脂の被覆層の厚さについては、特に制限はないが、10μm未満では原紙表面平滑性の影響を受け易くなり十分な平滑性が得られ難く、50μmを超えると被覆する樹脂量が多くなり、冷却ロールにニップする際に溶融された樹脂の十分な冷却が得られないため、15～50μmの範囲が適当である。

【0015】ポリオレフィン樹脂層中には、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、アルミナ等のような白色顔料や、群青、チタンイエロー、黄鉛等の着色顔料或いは蛍光増白剤、酸化防止剤等の公知の添加剤を添加することが可能である。特に、乳剤塗布側の面のポリオレ

フィン樹脂被覆層中には、白色顔料及び着色顔料を添加することが好ましい。

【0016】本発明におけるラミネーターとは、通常使用されるポリオレフィン用押し出し機によって押し出された該ポリオレフィン樹脂を、原紙表面に流延して均一に被覆する設備のことである。該ラミネーターに使用される弾性ロールと冷却ロールのニップ間の静止圧状態における接触幅が、10～25mmの範囲となるような弾性ロールと冷却ロールを使用した場合、本発明の効果が顕著に現れる。

【0017】しかし、該接触幅が10mm未満であると、線圧を接触幅で割って求められる面圧が高くなり、原紙の表面平滑性の影響を受け易くなるため、ビット状の細孔が多数発生し、乳剤塗布後の平滑性の悪化や光沢の低下が生じる。逆に、該接触幅が25mmを超えると、冷却ロールに弾性ロールが接触される際の接触面積が大きくなるため、冷却ロールとポリオレフィン樹脂被覆紙の樹脂面との剥離性が悪化し、横段状の光沢ムラが発生して美観を損ねることになる。

【0018】該接触幅を測定する方法としては、例えば、該弾性ロールと該冷却ロールの間に富士フィルム（株）製のプレスケールを介して線圧を一定時間かけ、その後、線圧を解放した際に得られるプレスケールの発色幅を測り、これを接触幅とする方法がある。

【0019】さらに、弾性ロールと冷却ロールの半径から計算される等価半径が、135～155mmにある弾性ロールと冷却ロールを使用することで本発明の効果がさらに高くなる。該等価半径が135mm未満であると、冷却ロール径が小さくなるため樹脂の冷却効率が悪くなり、ラミネート速度が低下すると言った問題が生じる。また、該等価半径が150mmよりも大きい場合、上記の静止圧状態の接触幅を満たすためには、静止圧（ニップ圧）を下げなければならず、ニップ圧を下げれば樹脂被覆の際に、樹脂厚みのプロファイルが悪化するため好ましくない。

【0020】また、本発明における弾性ロールの弾性体の材質としては、ウレタン系、エポナイト系、ナイロン系、アラミド系等の合成樹脂が用いられ、硬度はJIS K-6301で測定する値が、70～90以下の範囲にあることが好ましく、さらに硬度が75～90の弾性体を使用するのが好ましい。弾性体の硬度が70よりも低いと、冷却ロールとポリオレフィン樹脂被覆紙の樹脂面との剥離性が悪化し横段状の光沢ムラが発生し、弾性体の硬度が90よりも高いと、異物等によって弾性ロールに型が付き易くなるため好ましくない。

【0021】また、本発明における線圧とは、静止圧状態における該弾性ロールと該冷却ロールにかかる全圧力を、互いに接触しているロール面長で除した値であり、ニップ間の該線圧は、30～50kg/cm、好ましくは35～45kg/cmである。該線圧が30kg/cm

10

20

30

40

50

mよりも低いと、ポリオレフィン樹脂と原紙との接着不良が生じ、表面樹脂被覆層がシート基体から剥離しやすく、樹脂被覆の際に樹脂厚みプロファイルが悪化しやすくなるため好ましくない。また、該線圧が50kg/cmよりも高いと、冷却ロールとポリオレフィン樹脂層の剥離性が悪化しやすくなる。

【0022】また、本発明における該冷却ロールとは、熔融樹脂の冷却だけでなく、ポリオレフィン樹脂塗布面の型付けの目的で使用されるものを指す。特に、高光沢の写真印画紙用支持体を得る場合には、JIS B-0601で表される表面粗度の値が0.1~0.4Sの粗度で、微粗面加工されたものを使用することが好ましく、さらに0.2~0.3Sの粗度を持つ冷却ロールを使用することが好ましい。樹脂の塗布量にもよるが、0.1S未満の粗度の冷却ロールを使用すると、ポリオレフィン樹脂を被覆する際に熔融したポリオレフィン樹脂の剥離性が悪化する。また、0.4Sを超える粗度の冷却ロールを用いると、ポリオレフィン樹脂被覆後の表面平滑性が悪化することがある。

【0023】本発明における写真印画紙用支持体は、各種の写真構成層が塗設されてカラー写真印画紙用、白黒写真印画紙用、写植印画紙用、複写印画紙用、反転写真材料用、銀塩拡散転写法ネガ用及びポジ用、印刷材料用等各種用途に用いることができる。例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀乳剤層を設けることができる。ハロゲン化銀写真乳剤層にカラーカプラーを含有せしめて、多層ハロゲン化銀カラー写真構成層を設けることもできる。また、銀塩拡散転写法写真構成層を設けることができる。それらの写真構成層の結合剤としては、通常のゼラチンの他に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、多糖類の硫酸エステル化合物などの親水性高分子物質を用いることができる。また、上記の写真構成層には各種の添加剤を含有せしめることができる。例えば、増感色素として、シアニン色素、メロシアニン色素など、化学増感剤として、水溶性金化合物、イオウ化合物など、カブリ防止剤もしくは安定剤として、ヒドロキシトリアゾロピリミジン化合物、メルカプト複素環化合物など、硬膜剤としてホルマリン、ビニルスルホン化合物、アジリジン化合物など、塗布助剤として、ベンゼンスルホン塩酸、スルホコハク酸エステル塩など、汚染防止剤として、ジアルキルハイドロキノン化合物など、そのほか蛍光増白剤、鮮鋭度向上色素、帯電防止剤、pH調製剤、更にハロゲン化銀の生成・分散時に水溶性イリジウム、水溶性ロジウム化合物などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0024】

【実施例】以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0025】実施例1

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)と針葉樹晒サルファイトパルプ(NBSP)の重量比1:1混合物100部をカナディアンスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを作成した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5部、湿強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0部、カチオン化澱粉を対パルプ2.0部、ポリアミドエビクロヒドリンを対パルプ0.5部添加し、水で希釈後、1%のスラリーとした。このスラリーを長網抄紙機にて坪量170g/m²になるように抄造した。

【0026】次いで、マシンカレンダーを用いて、密度が1.05g/cm³になるようにカレンダー処理を行い、写真印画紙用支持体の基材とした。

【0027】この基材にポリオレフィン樹脂をラミネータを用いて塗布した。該ラミネーターに於いては、径が190mmの弾性ロールと径が600mmの冷却ロールを用い、密度0.91g/cm³の低密度ポリエチレン100部に対して、10部のアナターゼ型酸化チタンを均一に分散した後320℃に熔融し、厚さ30μmになるようにラミネーターによって速度150m/minで押し出しコーティングした。尚、この時、該冷却ロールの弾性体の材質は、エチレンプロピレンゴムであり、硬度はJIS K-6301で表される値が80であり、肉厚は25mmのものを使用した。また、該冷却ロールの表面粗度はJIS B-0601で表される値が0.3Sであるものを使用した。該弾性ロールと該冷却ロールのプレス圧は、線圧で45kg/cmで行った。

【0028】また、該接触幅は、あらかじめ、該弾性ロールと該冷却ロールの間に富士フィルム(株)製のプレスケール(中圧用)を介して該線圧を10秒間かけ、その後、線圧を解放し、該プレスケールの発色幅を測ったところ16mmであった。

【0029】また、紙の裏面には高密度ポリエチレン樹脂50部と低密度ポリエチレン樹脂50部を320℃で熔融混練し、厚さ30μmになるように押し出しコーティングし、写真印画紙用支持体を製造した。

【0030】実施例2~6及び比較例1~4における写真印画紙用支持体の原紙と該原紙に被覆するポリオレフィン樹脂は実施例1と同じものを使用した。また、その後のポリオレフィン樹脂の押し出しコーティングには、表1及び表2に示す弾性ロール、冷却ロール、ニップ幅、等価半径、線圧、弾性体硬度、弾性体肉厚、ラミネーター速度の条件で行った。

【0031】このようにして製造した写真印画紙用支持体について、乳剤塗布する側の表面に発生するビット状の細孔の個数について、以下の測定方法を用いて評価を行った。

【0032】乳剤塗布する側の表面の4mm四方を、オリンパス(株)製光学顕微鏡で50倍に拡大して観察

10

20

30

40

50

し、径が40 μ m以上の細孔を数え、4視野の平均個数をピット状の細孔の発生度合いとした。尚、この発生個数が10を超えると、乳剤塗布後の光沢低下と言った支障をきたす。そして、この支持体に、ゼラチン、ハロゲン化銀を主成分とする写真乳剤を150m/minで塗布し、乳剤塗布後の光沢を以下の基準に従って目視評価*

した。この結果を表2に示す。

【0033】表3の光沢の評価基準において、Aは製品として最良のレベル、Bは製品として可能なレベル、Cは製品として不可能なレベルである。

【0034】

【表1】

例	弾性ロール径 (mm)	冷却ロール径 (mm)	ニップ幅 (mm)	等価半径 (mm)
実施例1	190	600	16	144
実施例2	170	1100	11	147
実施例3	210	1000	20	174
実施例4	155	1500	15	140
実施例5	190	1300	13	166
実施例6	175	1200	11	153
比較例1	240	1100	29	197
比較例2	190	800	7	154
比較例3	200	900	9	164
比較例4	160	2000	29	148

【0035】

※ ※【表2】

例	線圧 (kg/cm)	弾性体硬度 (JIS A)	弾性体肉厚 (mm)	ラミネート速度 (m/min)
実施例1	45	80	25	150
実施例2	25	90	30	150
実施例3	45	80	40	250
実施例4	30	75	23	150
実施例5	70	80	8	150
実施例6	50	95	32	200
比較例1	35	60	50	250
比較例2	30	95	15	150
比較例3	25	90	20	200
比較例4	60	65	43	150

【0036】

【表3】

例	ピット状細孔個数	光沢
実施例1	5	A
実施例2	3	A
実施例3	9	A
実施例4	4	A
実施例5	8	B
実施例6	8	A
比較例1	40	C
比較例2	18	B
比較例3	35	C
比較例4	32	B

【0037】

【発明の効果】以上のことから明らかなように、本発明によれば、弾性ロールと冷却ロールのニップ間の静止圧状態における接触幅が10～25mmとなるようにして、ラミネートすることにより、ピット状細孔の発生を抑制し、さらに高い光沢を有する樹脂被覆型の写真印画紙用支持体を製造することが出来た。